Abbauversuche des Anisylcinnolins und zur Kenntnis der 4-Anisylpyridazin-5,6-dicarbonsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

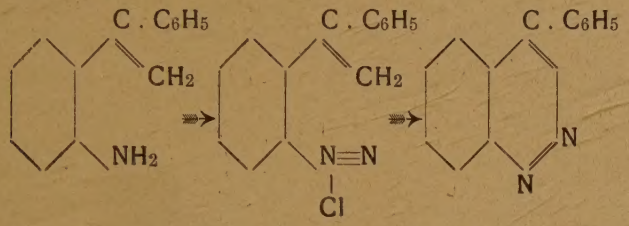
HERMANN PRIESTER
aus Brunshaupten, Mecklenburg.

Rostock
Winterberg's Buchdruckerei
1928.

Referent: Professor Dr. Stoermer.

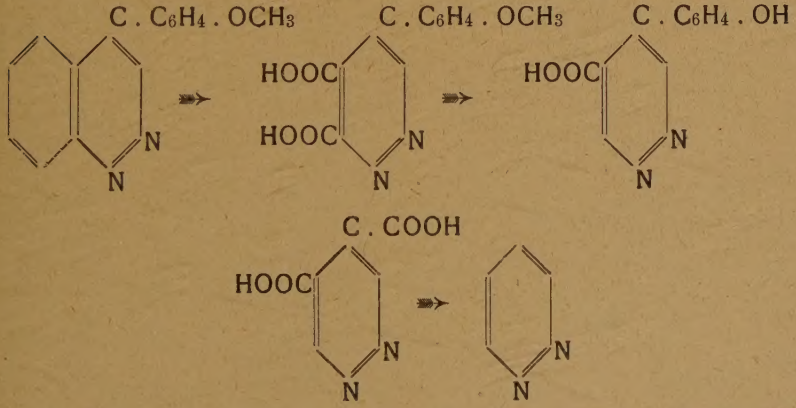
Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Nachdem Stoermer und Fincke[1]) eine neue Cinnolinsynthese durch Diazotieren von o-Aminodiphenyläthylen gemäss folgender Gleichung



gefunden hatten, hat später Gaus[2]), ein Schüler Stoermers, ein substituiertes Cinnolin bis zum Pyridazin abgebaut.

Ausgehend vom 4-Anisylcinnolin führt Gaus, im Sinne des nachstehenden Gleichungssystems den Abbau durch über die 4-Anisylpyridazin-5,6-dicarbonsäure. Durch Abspaltung von CO_2 und Entalkylierung gelangt er daraufhin zu einer 4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure. Die weitere Oxydation mit Kaliumpermaganat liefert daraus die Pyridazin-4,5-dicarbonsäure, die mittels Natronkalk das Pyridazin ergibt:

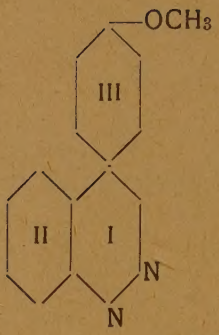


Bezeichnet man der Einfachheit halber die 3 Ringe des Anisylcinnolins gemäss nachstehendem Schema

---

[1]) Stoermer und Fincke B. 42, 3115 (1909)

[2]) Gaus: Ueber eine Synthese von 4-Annisylcinnolin und dessen Abbau zum Pyridazin. Inaug. Diss. Rostock 1911. B. 45, 3104 (1912)



so hat demnach Gaus den Abbau durchgeführt, indem er zunächst den Benzolkern II und daraufhin den Benzolkern III wegoxydierte.

Es erschien einleuchtend, die Kernabspaltung so leiten zu können, dass die Oxydation zuerst am Benzolkern III ansetzt, insbesondere deshalb, weil Benzolkern III bereits Sauerstoff am Kern enthält und somit der Oxydation leichter zugänglich sein sollte. Den Abbau des 4-Anisylcinnolins durch Abspaltung des Kernes III und späterhin des Kernes II durchzuführen war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich folgendermassen:

A. Theoretischer Teil

B. Beschreibung der Versuche

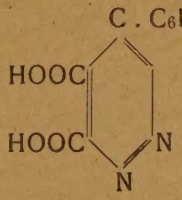
A. Theoretischer Teil.

Das Ausgangsmaterial, das 4-Anisylcinnolin, wurde nach Ullmann und Bleier[3] und nach Gaus[4] gewonnen.

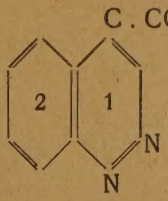
Obwohl im allgemeinen in Bezug auf den Gang der Darstellung nichts wesentliches nachzutragen ist, werden bezüglich der Ausbeute im 2. Teil der Arbeit ausführliche Angaben aufgeführt werden.

Abspaltung des Anisylkernes aus dem 4-Anisylcinnolin.

Um den Anisylrest fort zu oxydieren, wurde zunächst die Methoxygruppe vermittels Bromwasserstoff in eine OH-Gruppe übergeführt. Hierauf wurde die Oxydation mit der erforderlichen Menge Kaliumpermanganat, berechnet auf den ganzen Phenolkern in Angriff genommen. Vorsichtig eingeleitete Versuche, bei der die Einwirkung bei 18—25° erfolgte, verliefen ergebnislos, d. h. es wurde das Phenol unverändert wiedergefunden. Bei einer Einwirkung des Oxydationsmittels in der Siedehitze, wurde neben unverändertem Phenol reichliche Mengen der 4-Oxyphenyl-pyridazin-5,6-dicarbonsäure



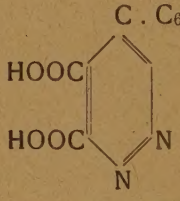
erhalten. Ergab also eine sehr gelinde Oxydation keine Einwirkung, so wurde andererseits bei sehr energischer Oxydation sogleich der Benzolkern 2. wegoxydiert. So war der Weg, das gewünschte Abbauprodukt, die Cinnolin 4-carbonsäure



[1]) Ullmann und Bleier B. 35. 4273 (1902).
[2]) loc. cit.

zu fassen, vorgezeichnet. Die Oxydation hat in nicht so energischer Form zu erfolgen. Es wurden deshalb systematische Versuchsreihen eingeleitet, bei welcher die Temperatur einerseits je um 5° gesteigert wurde, andererseits die Dauer der Einwirkung auf 5—6 Stunden variiert wurde. Das Resultat war im Sinne des eigentlichen Zieles vollkommen negativ. Bei den niederen Temperaturen bis zu 30—40° wurde unverändertes Phenol so gut wie quantitativ zurückerhalten. In der weiteren Folge wurde neben unverändertem Phenol- 4-Oxyphenyl-pyridazin-5,6-dicarbonsäure in steigender Tendenz erhalten. Obwohl stets die Anwendung eines Ueberschusses von Kaliumpermanganat peinlich vermieden wurde, ist daraus zu schliessen, dass die gewünschte Abbaustufe nicht zu fassen ist Daraufhin wurden die Versuche, die Zwischenprodukte des Abbaues, insbesondere die Cinnolin-4-carbonsäure zu fassen, aufgegeben.

Nach diesen negativen Versuchen wurde eine andere Aufgabe in Angriff genommen. Die von Gaus dargestellte und bisher noch nicht näher charakterisierte Anisylpyridazin 5,6-dicarbonsäure



erschien von erhöhtem Interesse. Das Vorhandensein von 2 Carboxylgruppen in nicht symmetrischen Aufbau (siehe Formel) wies auf eine verschieden starke Basizität der Carboxylgruppen hin und war deshalb besonders geeignet zur Ortsbestimmung eingetretener Substituenten. Dieser Nachweis war logischerweise nur über die Halbderivate (Estersäure, Amidsäure, Anilidsäure usw.) zu führen. Das gegebene Ausgangsprodukt hierfür war in erster Linie das Anhydrid der Dicarbonsäure. Das bisher noch nicht bekannte Anhydrid ist in der üblichen Weise durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Dicarbonsäure zugänglich. Es kristallisiert in feinen gelben Nadeln und hat den Smp. 208°.

I. Derivate aus dem Anhydrid.

1. Methylestersäure.

Das Anhydrid wird mit absolutem Methylalkohol und der berechneten Menge Soda gekocht. Smp. 136°, unter Zersetzung.

2. Aethylestersäure.

Sie wurde in der entsprechenden Weise durch Kochen des Anhydrids mit absolutem Aethylalkohol erhalten. Smp. 126° unter Zersetzung.

3. Amidsäure.

Unter dem Einfluss von Ammoniak lässt sich das Anhydrid in die Amidsäure überführen. Smp. 207°.

4. Anilidsäure.

Ebenso lässt sich das Anhydrid mittels Anilin in die Anilidsäure verwandeln. Smp. 196°.

Hier wurde in geringer Ausbeute als Nebenprodukt das Dianilid gefunden. Es hat den Smp. 270°.

II.

Eine andere Reihe von Halbderivaten wurde erhalten nach Viktor Meyer durch Veresterung der Dicarbonsäure, bezw. nachfolgendem Ersatz der Methoxygruppe durch NH_2 u. NHC_6H_5.

1. Methylestersäure.

Die Dicarbonsäure wurde in absolutem Methylalkohol suspendiert und mit Hilfe von gasförmiger Salzsäure zur Estersäure verwandelt. Smp. 182°.

2. Aethylestersäure.

Entsprechend der vorigen Darstellung wurde diese Aethylestersäure erhalten. Smp. 175°

Unter II_1 u II_2 resultierte in keinem Falle ein Diester.

3. Säureamidbildung aus Methylestersäure.

Die Methoxygruppe wurde durch die NH_2Gruppe verdrängt, indem man die Estersäure mit konzentriertem, wässerigen Ammoniak im geschlossenen Gefäss digirierte. Smp. 198,5—199°.

4. Anilidsäure aus Methylestersäure.

Beim Erhitzen der Estersäure mit Anilin resultierte die Anilidsäure. Smp. 189°.

Auch hier war zum geringen Teil Dianilidbildung eingetreten. Smp. 270°, identisch mit dem Dianilid aus dem Anhydrid.

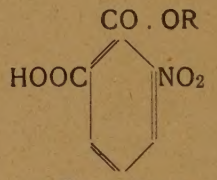
Zusammenfassend ist also festgestellt, dass die beiden Versuchsreihen nicht identische, sondern isomere Halbderivate ergeben haben. Nachstehend seien die Schmelzpunkte noch einmal besonders gegenübergestellt.

	Methylester säure	Aethylester säure	Amid- säure	Anilid- säure
I.	136°	126°	207°	196°
II.	182°	175°	198,5—199°	189°

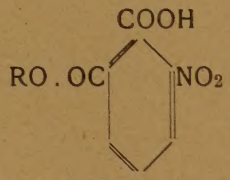
Nach der Darstellung dieser Monocarbonsäuren war die Frage noch offen, in welche Carboxylgruppe die verschiedenen Substituenten eingetreten waren.

Zur Deutung und damit zur Ortsbestimmung der Substituenten seien folgende Analogien aus der Literatur aufgeführt:

Wegscheider[4]) hat beiden Methylestern der isomeren Nitrophtalsäuren



α-Estersäure
Smp. 144°.



β-Estersäure
Smp. 157°.

festgestellt, dass bei der Darstellung der Estersäuren aus dem Anhydrid mit Alkohol das der NO_2-gruppe benachbarte Carboxyl esterifiziert wird, da es die grössere Dissoziationskonstante, also den stärker sauren Charakter besitzt, während mit Methylalkohol + HCl (Gas) nach der Victor Meyer'schen Esterregel die β-Estersäure erhalten wird.

Die von Wegscheider für die Beurteilung der Konstitution der Estersäuren ausgeführte Bestimmung der Leitfähigkeit derselben ergab folgende Anhaltspunkte:

Die Konstante der β-Estersäure war ungefähr $K = 1{,}5$, die der α-Estersäure $K = 0{,}2$. Somit ergibt sich das in der β-Estersäure das der Nitrogruppe benachbarte freie Carboxyl den stärker sauren Charakter hat, das Carboxyl der α-Estersäure dagegen schwächer sauer ist.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt derselbe Autor[5]) bei der Esterifizierung der Hemipinsäure:

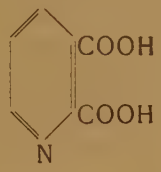
$C_6H_2(COOH)(COOH)(OCH_3)(OCH_3)$ **1 . 2 . 3 . 4.**

[4]) M. 21. 788—808 (1900)
[5]) M. 18. 629 (1897)

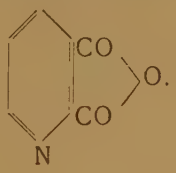
Auch hier wird aus dem Anhydrid die Hemipin-α-methylestersäure erhalten, also die Säure, die die Estergruppe den Methoxygruppen benachbart enthält. Es wird also die in der Zwischenlage befindliche COOH-gruppe verestert, weil sie wieder die stärker saure ist.

Wegscheider führt weiter an, dass die Cinchomeronsäure[6]) und die Chinolinsäure betreffs Esterbildung seinen Versuchsreihen angegliedert werden kann.

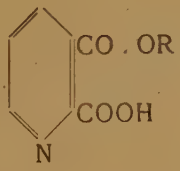
Bei den Estern der Chinolinsäure



kommt Kirpal[7]) zu dem Resultat, dass durch Einwirkung von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid



Chinolin-β-Methylester



entsteht.

Kirpal hat Chinolinsäure-β-methylester in seinem Verhalten gegen Metallsalzlösungen untersucht und gefunden, dass sich hier eine Übereinstimmung mit den für die Picolinsäure charakteristischen Reaktionen zeigt, was ja darin seine Erklärung findet, dass der Ester die freie Carboxylgruppe, wie die Picolinsäure, in α-Stellung enthält.

Bezüglich des Verhältnisses der Stärke der Leitfähigkeit der verschiedenen sauren Ester der Chinolinsäure untereinander lässt

---

[6]) M. 10. 157. (1889)
[7]) M. 20. 766. (1899)

sich aus den von Ostwald[8]) für Pyridinmonocarbonsäuren gefundenen K-Werten ein gewisser Schluss ziehen.

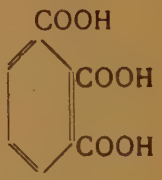
Picolinsäure $K = 0{,}0003$,

Nicotinsäure $K = 0{,}00137$.

Zieht man dies bei der Betrachtung der Ester der Chinolinsäure in Erwägung, so würde sich ergeben, dass Chinolinsäure-β-ester eine kleinere elektrolytische Dissoziationskonstante zeigen müsste, als Chinolinsäure-α-ester.

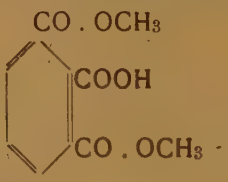
Da Kirpal, wie vorher erwähnt, aus dem Anhydrid mit Methylalkohol den Chinolinsäure-β-methylester erhält und nach der Wegscheider'schen Regel durch diese Reaktion die stärker saure Carboxylgruppe esterifiziert wird, so musste dieser β-Ester der Ester mit geringerem Leitungsvermögen sein, was mit der Folgerung übereinstimmt, welche Kirpal aus den K-Werten der Picolinsäure und Nicotinsäure abgeleitet hat.

Graebe und Leonhardt[9]) erhielten beim Verestern von mehrbasischen Säuren, insbesondere bei substituierten Phtalsäuren wie z. B. der Hemimellithsäure

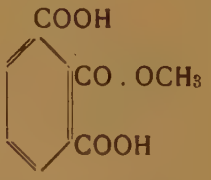


folgende Resultate.

Durch Einwirkung von Methylalkohol + gasförmiger Salzsäure erhielten sie direkt nur den Dimethylester

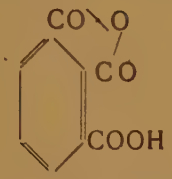


Der Monomethylester



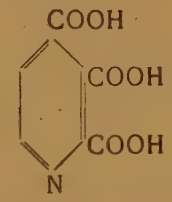
[8]) Zeitschrift für physik. Chemie, 3,387.
[9]) Ann. 290.27 (1894)

entsteht als alleiniges Produkt, wenn man das Anhydrid



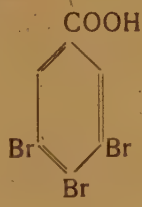
mit Methylalkohol kocht. Unterwirft man ihn dann der Einwirkung von Methylalkohol + gasförmiger Salzsäure, so liefert er nur Trimethylester und nicht das obige Dimethylderivat. Demnach muss man wohl annehmen, dass Methylalkohol das Anhydrid in einen Ester verwandelt, in welchem die Methoxygruppe an dem „behinderten" Carboxyl steht und dass auch dieses das stärker saure sein wird.

Zu ganz gleichen Resultaten gelangt Otto Rint[10]) durch die Esterifizierung der Pyridintricarbonsäure.



Weiterhin sei noch ein Beispiel aus den klassischen Esterifizierungsversuchen von Viktor Meyer[11]) aufgeführt.

Die Tribrombenzoesäure

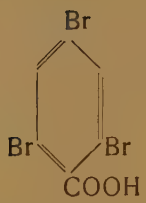


ergibt mit Alkohol + gasförmiger Salzsäure mit 96% Ausbeute den Ester vom Smp. 183°.

Die ihr isomere Tribrombenzoesäure war mit Alkohol + gasförmiger Salzsäure nicht esterifizierbar

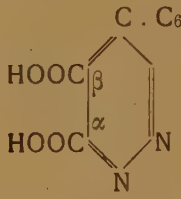
---

[10]) M. 18. 223 (1897).
[11]) B. 27. 223 (1897). B. 27. 1894). B. 28. 182. 1254 (1895).



Viktor Meyer stellt folgende Esterregel auf: „Sind bei substituierten Säuren die beiden dem Carboxyl benachbarten H-Atome durch indifferente Reste oder Carboxyl ersetzt, so resultiert eine Säure, welche durch Alkohol + gasförmiger Salzsäure nicht esterifizierbar ist.

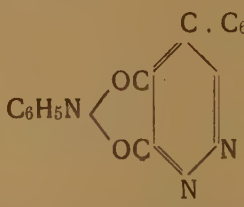
Ein Vergleich mit der vorliegenden Anisylpyridazin-5,6-dicarbonsäure



ergibt, dass die β-Carboxylgruppe durch Alkohol + HCl (Gas) nicht esterifizierbar ist.

Mithin kommen wir zu der Schlussfolgerung, dass die Derivate, die erhalten werden durch direkte Esterifizierung der Dicarbonsäure, bezw. nachfolgendem Ersatz der Methoxygruppe durch NH_2, NHC_6H_5, die Substituenten in der α-Carboxylgruppe enthalten. Demzufolge ergibt sich, dass die Halbderivate, die unter I. aus dem Anhydrid erhalten wurden, die Substituenten an dem „behinderten" Carboxyl, also in β-Stellung enthalten, und dass dies somit die stärker saure Carboxylgruppe sein wird. Dieses Ergebnis steht somit in Übereinstimmung mit der Wegscheider'schen Regel.

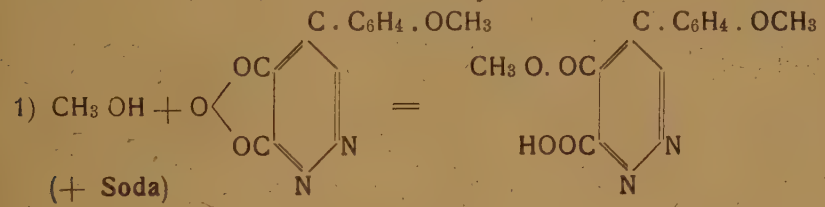
Eine weitere Bestätigung dieser Folgerung erbrachte die Spaltung des Phenylimids

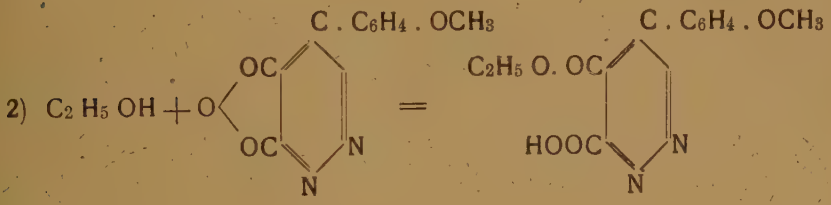


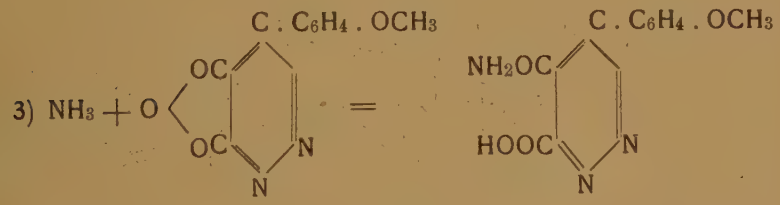
Das Phenylimid wurde aus der unter II angeführten α-Anilidsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol + Ligroin hat es dem Smp. 253°.

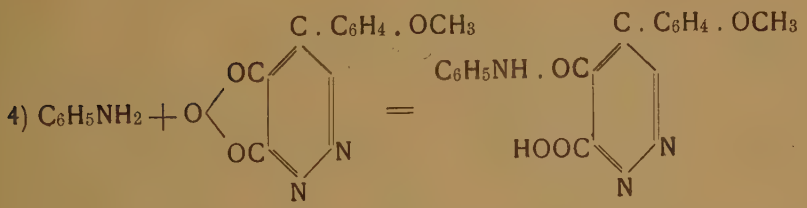
Die Spaltung wurde auf einem siedenden Wasserbade mit verdünnter Sodalösung durchgeführt. Das erhaltene Produkt zeigte nach dem Reinigen den Smp. 196°, somit denselben, den die aus dem Anhydrid direkt dargestellte Anilidsäure zeigte. Das Phenylimid, das entsprechend dem Anhydrid gebaut ist, ergibt also hier dasselbe Derivat, das aus dem Anhydrid + Anilin erhalten wurde. Mithin kommen den obigen Derivaten folgende Strukturformeln zu die hier im Zusammenhang noch einmal gegenüber gestellt seien.

I. Aus dem Anhydrid.



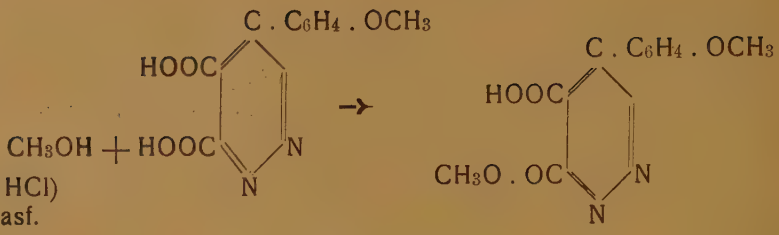




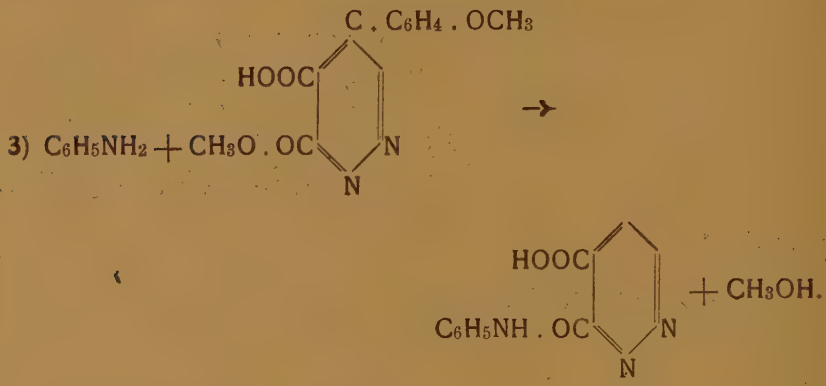


II. Methylestersäure aus Dikarbonsäure und Ersatz der OCH_3 Gruppe durch NH_2, C_6H_5NH.

1)

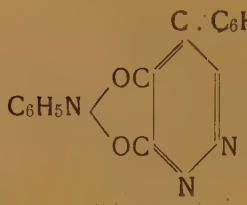


2) Entsprechend die Aethylestersäure.

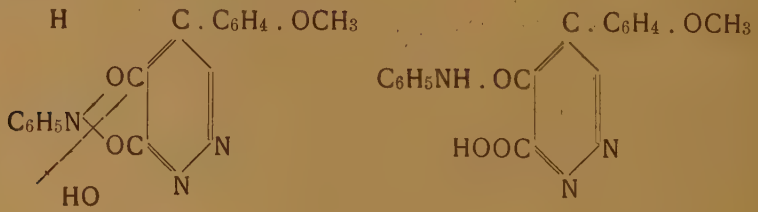


4) NH_3 + Methylestersäure ist entsprechend substituiert.

5) Phenylimid.



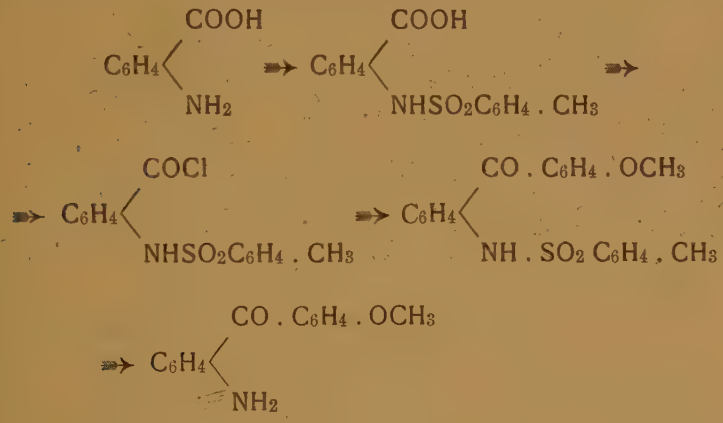
Spaltung des Phenylimids.



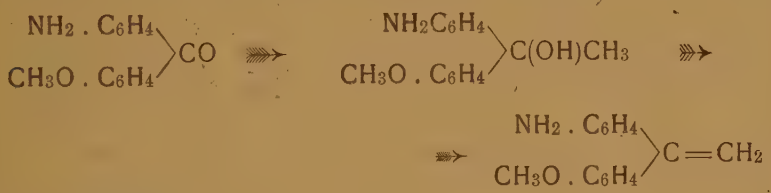
B. Beschreibung der Versuche.*)

Darstellung des Oxyphenylcinnolins.

Ueber das 2-Amino-4-methoxybenzophenon, das nach Ullmann und Bleier durch Condensation des Chlorids der p-Toluolsulfonanthranilsäure mit Anisol mittels Aluminiumchlorid und Verseifen des Produktes dargestellt ist.

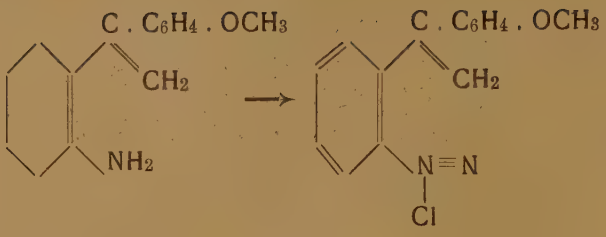


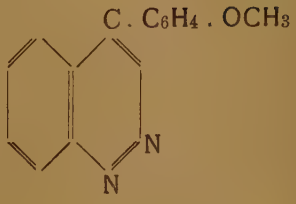
Das 2-Amino-4'-methoxybenzophenon wurde über das Carbinol und die daraus enthaltene Aethylenverbindung



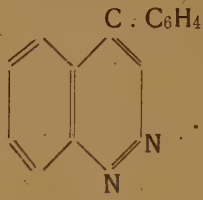
in das Anisylcinnolin

*) Teil B. muss zum Teil bei der Beschreibung der Herstellung des Ausgangsmaterials eine geringe Wiederholung mit Gaus ergeben Gaus beschreibt jedoch meist seine Versuche ohne Angabe der Mengenverhältnisse und andererseits gibt er selten genaue Daten über Ausbeute. Bei der immerhin sehr zeitraubenden und verhältnismässig kostspieligen Herstellung des Ausgangsmaterials muss die genaue Kenntnis des Vorganges von Interesse sein.



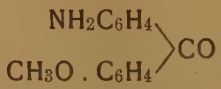


und dieses mit Bromwasserstoff in das Oxyphenylcinnolin übergeführt.



Während bis zu dem p-Toluolsulfon-o-Aminomethoxybenzophenon bei einer zweckmässigen Arbeitsweise nach Stoermer und Fincke,[12]) die auch ich anwandte, eine gute Ausbeute erhalten wurde, seien von diesem Produkt an bis zur Verarbeitung zum Oxyphenylcinnolin genaue Angaben über Ausbeute angeführt.

100 gr. des p-Toluolsulfon-o-Aminomethoxybenzophenon wurden mit 500 gr. konz. Schwefelsäure und 500 gr. Eisessig durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade verseift. Das Verseifungsprodukt wurde vorsichtig in 2 Liter abgekühltes Wasser gegossen und aus dem Filtrat das 2-Amino-4-Methoxybenzophenon

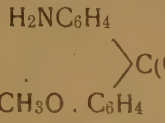


mit verdünnter Natronlauge abgeschieden. Nach dem Umkristallisieren aus heissem Ligroin wurden 45 gr. gewonnen. Somit betrug die Ausbeute 75 % der Theorie.

---

[12]) Diss. Fincke Rostock (1910).

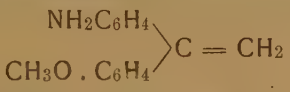
o-Aminophenyl-p-anisylmethylcarbinol.



22 gr. des Ketons wurden in etwa 250 ccm Aether gelöst und vorsichtig unter Eiskühlung und Umschwenken in die Lösung von Magnesiumjodmethyl zufliessen gelassen. Die Mischung färbte sich dunkelrot, wurde aber bei weiteren halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade heller, unter Abscheidung eines weissen Niederschlages. Unter Eiskühlung wurde nun vorsichtig durch Zugabe kleiner Eisstückchen zersetzt. Die Ausbeute verschlechterte sich, wenn man das Reaktionsgemisch nicht kühlte. Die hellgelbe Aetherschicht wurde dann im Scheidetrichter abgetrennt und der Aether auf dem Wasserbade abdestilliert. Das Carbinol hinterbleibt als dickes Oel, welches nach dem Abkühlen erstarrt.

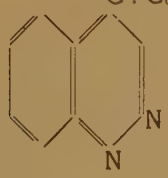
Nach dem Umkristallisieren aus heissem Ligroin war die Ausbeute 20 gr., also 85 % der Theorie.

o-Aminophenyl-p-anisylaethylen.



20 gr. des Carbinols wurden mit etwa 10 %iger Schwefelsäure eine Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Ammoniak neutralisiert. Die Aethylenverbindung fällt als rotes Oel aus, das nach mehrstündigem Stehen unter Eiskühlung allmählich erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin betrug die Ausbeute 15 gr., das ist 81 % der Theorie.

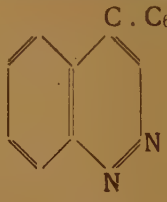
4-Anisylcinnolin.



15 gr. o-Aminophenyl-p-anisylaethylen wurden in der 10-fachen Menge 10 %iger Salzsäure aufgelöst und unter Eiskühlung mit soviel Natriumnitritlösung versetzt, bis Jodkaliumstärkepapier

dauernd gebläut blieb. Beim Reiben der Lösung mit dem Glasstabe verwandelte sich die braune Flüssigkeit in einen gelben Kristallbrei, in welchem salzsaures 4-Anisylcinnolin vorliegt. Nach dem Zersetzen mit Ammoniak scheidet sich die Base ölig aus, die beim Reiben mit dem Glasstabe unter Eiskühlung allmählich fest wird. Aus Ligroin umkristallisiert blieben 13 gr. Ausbeute, 85,5 % der Theorie.

4-Oxyphenylcinnolin.



13 gr. Anisylcinnolin wurden mit 9 gr. Bromwasserstoff (d. 1,48), einem geringen Ueberschuss, zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Base schied sich nach dem Erkalten aus. Durch Umkristallisieren aus heissem Alkohol wurden 10,5 gr. erhalten = 86 % der Theorie.

Versuche zur Aboxydation des Phenolkernes.

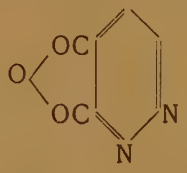
3 gr. Oxyphenylcinnolin wurden in 200 ccm Wasser bei einer Temperatur von 35—40° erwärmt und hierzu allmählich eine Lösung von 18,5 gr. Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser von derselben Temperatur zugegeben. Nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das nicht umgesetzte Permanganat mit einigen Tropfen Alkohol zerstört und in die abgesaugte Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet. Nach Verlauf von ca. 2 Stunden trübte sich die Flüssigkeit und nach weiterem Einleiten von ca. 4—5 Stunden wurde die abgeschiedene Menge an Phenol bestimmt. Sie betrug nach dem Trocknen 2,5 gr. Das Filtrat wurde auf etwa 50 ccm eingedampft und nach Zugabe von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure bildete sich ein Niederschlag, der als Oxyphenylpyridazin-5,6-dicarbonsäure identifiziert wurde. Die abgeschiedene Menge betrug annähernd 0,4 gr. Weitere Versuche nur mit dem Unterschiede in der Temperatursteigerung ergaben in steigender Tendenz die Oxyphenylpyridazin-5,6-dicarbonsäure.

Anisylpyridazin-5,6-dicarbonsäure.

10 gr. Anisylcinnolin wurden in 400 ccm Wasser suspendiert und hierzu allmählich eine Lösung von 50 gr. Kaliumpermanganat

in 700 ccm Wasser hinzugefügt. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Oxydation abgebrochen und das überschüssige Permanganat durch einige Tropfen Alkohol zerstört. Nach dem Absetzen des ausgeschiedenen Mangansuperoxyds wurde die Flüssigkeit abgesaugt und die wässerige Lösung auf ca. 100 ccm eingedampft. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure schied sich die Anisylpiridazin-5,6-dicarbonsäure aus. Die Ausbeute betrug nach dem Umkristallisieren aus heissem Wasser 8,5 gr. = 74 % der Theorie.

Anhydrid der 4-Anisylcinnolinsäure.



8 gr. Anisylpyridazin-5,6-dicarbonsäure wurden mit 15—17 gr. Essigsäureanhydrid in einem mit Rückfluss versehenen Kolben bis zur Lösung erhitzt. Eine Temperatur über 110° muss vermieden werden, da oberhalb dieser Grade leicht CO_2 Abspaltung bei der Dicarbonsäure eintritt. Nachdem das Reaktionsprodukt abgekühlt ist, fügt man das gleiche Volumen an Ligroin hinzu und nach kurzer Zeit fällt das Anhydrid als dichte Kristallmasse aus.

Anfängliche Versuche das Anhydrid zu isolieren indem man das überschüssige Essigsäureanhydrid nebst gebildeter Essigsäure unter vermindertem Druck abdestillierte, wurden verworfen, da die Ausbeute zu gering war.

Nach dem Umkristallisieren aus Benzol + Ligroin hat das Anhydrid den Schmelzpunkt 208°. Eine Mischprobe mit der Dicarbonsäure ergab eine Depression auf 180°. Die Ausbeute entsprach der Theorie. Das Anhydrid ist gelb gefärbt. In kalter Sodalösung ist es zunächst unlösslich, bei längerem Stehen geht es allmählich in Lösung und wird wieder zur Dicarbonsäure verseift.

Die Analyse ergab:

0,1006 g Sbst.: 9,8 ccm N. (20° 765 mm)
$C_{13}H_8O_4N_2$ (256) Ber.: N: 10,9 %
Gef.: N: 11,1 %.

Methylestersäure aus dem Anhydrid.

1 gr. Anhydrid wurde mit der berechneten Menge Soda (0,21 gr. d. i. etwa 1/2 Mol. Na_2CO_3 auf ein Mol. Anhydrid) und

wasserfreien Methyalkohol im Ueberschuss eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das Veresterungsprodukt wurde in verdünnte Sodalösung gegossen, von geringen Verunreinigungen abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert. Die Ausbeute entsprach der Theorie. Die Estersäure ist löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Petrolaether und Ligroin. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol wurden kleine weisse Nädelchen erhalten, die bei 136° unter Zersetzung schmolzen. Durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge wurde die Dicarbonsäure wieder gewonnen.

Die Analyse ergab:

0,1195 g Sbst.: 9,9 ccm N (16° 758 mm)

$C_{14}H_{12}O_5N_2$ (288)

Ber.: N: 9,7 % Gef.: N: 9,58 %

Aethylestersäure aus dem Anhydrid.

Die Darstellung der Aethylestersäure wurde mit dem entsprechenden Alkohol durchgeführt. 1 gr. Anhydrid wurde mit 0,3 gr. Soda und einem Ueberschuss an Aethylalkohol zusammengetan. Sobald die Entwickelung von Kohlendioxyd aufgehört hat, ist die Reaktion beendigt. Die gebildete Estersäure, aus verdünntem Aethylalkohol umkristallisiert, schmolz bei 126° unter Zersetzung. Sie ist löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin.

Die Analyse ergab:

0,1031 g Sbst.: 8,24 ccm N (20° 760 mm).

$C_{15}H_{14}O_5N_2$ (302)

Ber.: N: 9,27 % Gef.: N: 9,10 %.

4-Anisylcinnolin-amidsäure.

3 gr. Anhydrid werden in heissem Benzol gelöst und in die Lösung ein kräftiger Strom trockenen Ammoniakgases geleitet. Es bildet sich ein weisser voluminöser Niederschlag, welcher das Ammoniumsalz der 4-Anisylcinnolin-amidsäure darstellt. Das Salz ist sehr hygroskopisch. In Wasser ist es leicht löslich. Die freie Amidsäure erhält man leicht aus dem Ammoniumsalz, wenn man die wässerige Lösung ansäuert. Ein geeignetes Lösungsmittel zum Umkristallisieren konnte nicht gefunden werden. Zur Reinigung wurde die Säure in Soda gelöst und durch schwefelige Säure wieder ausgefällt. Die Säure fällt dabei in Gestalt weisser Nadeln nieder und zeigt den Smp. 206°. Mischproben mit An-

hydrid und der Dicarbonsäure zeigten Smp.-depression. Die Amidsäure ist unlöslich in heissem Wasser, Benzol und Ligroin. Leicht löslich in Eisessig und verdünnten Mineralsäuren. Die Ausbeute betrug 2,5 gr. = 83% der Theorie.

Die Analyse ergab:

0,1344 g Sbst.: 17,9 ccm N (20° 760 mm)

$C_{13}H_{12}O_4N_3$ (274)

Ber.: N: 15,32% Gef.: N: 15,2%.

Anilidsäure aus dem Anhydrid.

3 gr. Anhydrid wurden in Benzol gelöst und ein kleiner Ueberschuss von Anilin hinzugegeben. Das Reaktionsprodukt wurde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit hatte sich ein weisser Niederschlag gebildet, welcher nach dem Abkühlen mit Sodalösung behandelt wurde. Während die Hauptmenge des Niederschlages in Lösung ging, blieb annähernd 1 gr. als Rückstand. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag ergab 2 gr. der gebildeten Anilidsäure. Sie ist unlöslich in heissem Wasser, Benzol, Petroläther und Ligroin, leicht löslich in Eisessig. Es wurde versucht, sie aus wenig Eisessig und nach Zugabe von Wasser umzukristallisieren, jedoch konnte auf diese Weise kein scharfer Smp. erzielt werden. Es gelang durch Umkristallisieren aus heissem Aethylalkohol. Smp. 197°. Mischproben mit Dicarbonsäure und Anhydrid ergaben Schmelzpunktdepression.

Die Analyse ergab:

6,921 mg Sbst.: 0,7444 ccm N (24° 760)

$C_{19}H_{15}O_4N_3$ (349)

Ber.: N: 12,05% Gef.: N: 12,31%.

Analyse des Herrn Dr. Neumärker.

Dianilid.

Der im Vorigen erwähnte Rückstand wurde auf Dianilid hin untersucht. Nach dem Umkristallisieren aus heissem Aethylalkohol war der Smp. 270°.

Die Analyse ergab:

0,1072 g Sbst.: 12,65 ccm N (19° 758 mm)

$C_{25}H_{20}O_3N_4$ (424)

Ber.: N: 13,25% Gef.: N: 13,40%.

Veresterung der Dicarbonsänre nach V. Meyer.

1 g Dicarbonsäure wurde mit absolutem Methylalkohol überschichtet und 4—5 Minuten lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nachdem das Veresterungsgemisch während 6 Stunden sich selbst überlassen war, wurde es unter Eiskühlung allmählich in die 4—5fache Menge verdünnter Sodalösung gegossen und von geringen Verunreinigungen abfiltriert. Durch Ansäuren wurde die freie Estersäure fast quantitativ erhalten. Aus Methylalkohol kristallisiert hat die Säure den Smp. 182°.

Sie ist löslich in heissem Wasser und Alkohol. Unlöslich in Aether, Benzol, Petrolaether und Ligroin.

In alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$. n. NaOH und Phenolphtalein titriert:

0,3764 g Sbst.: Ber.: 13,06 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH
$C_{14}H_{12}O_5N_2$ (288) Gef.: 13,12 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH

Aethylestersäure.

Die Aethylestersäure wurde in der erwähnten Arbeitsweise mit dem entsprechenden Alkohol gewonnen. 1 g Dicarbonsäure wurde in absolutem Aethylalkohol suspendiert und bis zur Sättigung mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Die Ausbeute war fast quantitativ. Die freie Estersäure schmilzt aus heissem Aethylalkohol umkristallisiert bei 175°. Sie ist löslich in heissem Wasser und Alkohol. Unlöslich in Aether, Petrolaether, Ligroin und Benzol.

In alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$. n. NaOH und Phenolphtalein titriert:

0,2010 g Sbst.: Ber.: 6,65 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH.
Gef.: 6,7 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH.

Säureamidbildung aus Methylestersäure.

Versuche, die Amidsäure aus der Methylestersäure durch Digerieren mit konzentriertem wässerigem Ammoniak im offenen Gefäss zu erhalten, waren ohne Resultate. Es wurde stets die unveränderte Estersäure wiedergewonnen. Die Methode von H. Meyer[13]) und Bonz[14]) unter Druck zu arbeiten, erwies sich als günstig

1 g der reinen Estersäure wurde mit etwa 10 ccm wässerigem, konzentriertem Ammoniak übergossen und im Bombenrohr während 8 Stunden auf 85° erhitzt. Nach dem Abkühlen und

[13]) M. 27, 31 (1906).
[14]) Zeitschrift für phys. Chemie 2, 900 (1888).

Oeffnen des Bombenrohres wurde das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es trat ene weisse Fällung ein. Der Niederschlag enthielt neben geringer Menge unveränderter Methylestersäure in der Hauptsache Amidsäure. Durch Behandeln mit heissem Wasser wurden beide Säuren getrennt. Die Amidsäure ist in heissem Wasser unlöslich. Durch Umkristallisieren aus heissem Aethylalkohol wurde sie gereinigt und schmolz bei 198,5—199°.

Sie ist löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in heissem Wasser, Benzol und Ligroin.

In alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$. n. NaOH und Phenolphtalein titriert:

0,1395 g Sbst.: Ber.: 5,09 ccm. $^1/_{10}$. n. NaOH
Gef.: 5,02 ccm. $^1/_{10}$. n. NaOH

$C_{13}H_{12}O_4N_3$ (274)

Die Analyse ergab:

0,0943 gr. Sbst.: 12,3 ccm. N. (16° 758 mm)
Ber.: 15,3 % N. Gef.: 15,1 % N.

Anilidsäure aus Methylestersäure.

In einem kleinen Erlenmeyerkolben wurde ein Gramm der Estersäure mit 4-5 ccm reinem Anilin erhitzt. Die Temperatur wurde bis auf 100° gesteigert und während einer Stunde beibehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das überschüssige Anilin zu beseitigen. Gleichzeitig trat eine weisse Fällung ein. Um zu prüfen, ob auch Dianilidbildung in der Reaktion eingetreten war, wurde die abfiltrierte Substanz in verdünnte Sodalösung gegeben. Es blieb ein Rückstand der später auf Dianilid hin untersucht wurde. Das Filtrat wurde wieder mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag ergab, aus Alkohol umkristallisiert, weisse kleine Nadeln, die bei 189° schmolzen. Eine Mischprobe der Anilidsäure, die aus dem Anhydrid erhalten war. ergab Schmelzpunktsdepression. Von der angewandten Estersäure hatten sich 0,8 gr. zur Anilidsäure und etwa 0,2 gr. zum Dianilid umgesetzt. Die Anilidsäure ist unlöslich in heissem Wasser, Benzol, Petrolaether und Ligroin, löslich in heissem Alkohol.

Die Titration ergab:

0,3110 g. Sbst.: 8,9 ccm. $^1/_{10}$. n. NaOH
$C_{19}H_{15}O_4N_3$ (349) Ber.: 8,8 ccm. $^1/_{10}$. n. NaOH

Die Analyse ergab:

0,1324 g Sbst.: 13,75 ccm. N. (16° 760 mm)

Ber.: N. 12,06 % Gef.: N. 12,0 %

Dianilid.

Nach einmaligem Umkristallisieren des vorher erwähnten Rückstandes aus heissem Alkohol wurde der Smp. 269,5° gefunden. Das Dianilid, als solches schon beim Behandeln des Anhydrids mit Anilin erhalten, schmolz bei 270°. Eine Mischprobe der beiden ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Die Analyse ergab:

0,098 g Sbst.: N. 4,5 ccm (18° 750 mm)

$C_{25}H_{20}O_3N_4$ (424) Ber.: N. 10,84 % Gef.: N. 10,65 %

Phenylimid.

0,6 gr. der gut getrockneten Anilidsäure wurden in einem kleinen Kölbchen mit 4—5 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang auf etwa 95—100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch in Eiswasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Es hatte sich ein gelber Niederschlag gebildet. Eine Probe der abfiltrierten Substanz wurde mit kalter verdünnter Sodalösung behandelt. Selbst nach Verlauf von mehreren Stunden war keine Einwirkung festzustellen. Die Substanz wurde aus heissem Benzol + Ligroin umkristallisiert und zeigte den Smp. 253°.

Sie ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol.

Die Analyse ergab:

4,791 mg Sbst.: 0,51 ccm N. (11° 753 mm)

$C_{19}H_{13}O_3N_3$ (331) Ber.: N. 12,68 % Gef.: N. 12,68 %

Analyse von Dr. Schenck.

Spaltung des Phenylimids.

0,3 gr. des Phenylimids wurden in einem Kölbchen mit verdünnter Sodalösung überschichtet und auf einem kochenden Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf einer halben Stunde war eine klare Lösung entstanden. Diese wurde nach dem Erkalten mit

verdünnter Salzsäure angesäuert und ergab eine weisse Fällung. Filtriert und umkristallisiert zeigte die Anilidsäure den Smp. 196°, identisch mit dem Schmelzpunkt der Anilidsäure, die aus dem Anhydrid erhalten wurde. Eine Mischprobe der beiden ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Vorstehende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Stoermer im chemischen Institut der Universität Rostock ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Stoermer für das stets bewiesene Interesse und Entgegenkommen meinen ergebenen Dank auszusprechen.